Ueber

p-Tolyl-o-naphtylendiamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

an der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

von

Hermann Fritzweiler
aus Brüssel, Belgien.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1894.

Ueber

p-Tolyl-o-naphtylendiamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

an der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

von

Hermann Fritzweiler
aus Brüssel, Belgien.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1894.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät.
Referent: Prof. Dr. Otto Fischer.

Seinen theuren Eltern

aus Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Ueber p-Tolyl-o-naphtylendiamin.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0169

Einleitung.

In vorliegender Abhandlung war das Thema gestellt die Einwirkung von Formaldehyd auf p-Tolyl-o-naphtylendiamin und einige Derivate zu studieren.

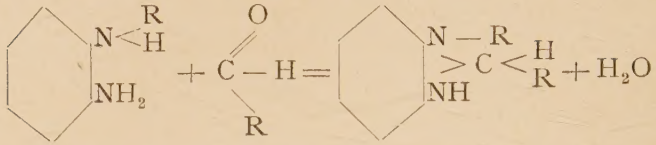
Nach den Versuchen von Ladenburg und Hinsberg wirken die Aldehyde auf o-Diamine unter Bildung von substituierten Anhydrobasen. Es war nun interessant, zu untersuchen, wie die Aldehyde auf am Stickstoff substituierte Diamine einwirken. O. Fischer und L. Sieder[1]) machten hierüber die ersten Versuche. Sie benutzten das leicht zugängliche o-Amido-p-ditolylamin, welches auf folgende Weise erhalten wurde: Das von Lellmann[2]) beschriebene o-Nitroditolylamin wurde mittelst Zinn und Salzsäure reduziert, das Zinn aus der Lösung mittelst Schwefelwasserstoff entfernt und die Base mit Alkali gefällt. Das Diamin wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben in schwach rötlich gefärbten Nadeln erhalten. Die Base krystallisiert aus Ligroin in weissen Nadeln.

Bei der Einwirkung von Aldehyden auf dieses Diamin trat unter Abspaltung von Wasser ein Molecül des Aldehydes mit einem Molecüle des Diamines in

---

[1] Berichte 23, 3798.
[2] Berichte 15, 831.

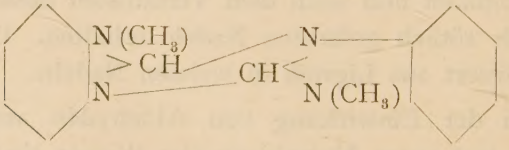
Reaktion, wobei sich Basen bilden, die sich von den Dihydroamidinen ableiten, z. B.



Es erscheinen also die Kondensationsprodukte als Dihydroderivate der Imidazole (Anhydrobasen). Durch Kochen mit verdünnten Säuren lassen sich dieselben wieder in ihre Komponenten Aldehyde und Basen spalten. Sie zeigen also den Charakter einer Benzylidenverbindung. Diese Kondensationsprodukte gehen leicht durch Verlust von zwei Wasserstoffen in Imidazole über, die gegen Säuren beständig sind. Dieser Vorgang findet schon beim mehrfachen umkrystallisieren durch den Sauerstoff der Luft statt. Hieran reihen sich die Versuche von O. Fischer und H. Wreszinski, welche Formaldehyd auf o-Diamine in neutraler Lösung einwirken liessen. Es entstanden hierbei Basen, welche aus zwei Molecülen Diamin und vier Molecülen Aldehyd unter Austritt von vier Molecülen Wasser nach folgender Gleichung gebildet werden.

$$2\ C_6H_8N_2 + 4CH_2O = C_{16}H_{16}N_4 + 4H_2O.$$

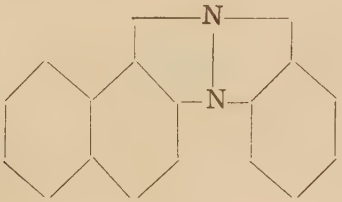
Ihre Konstitution lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



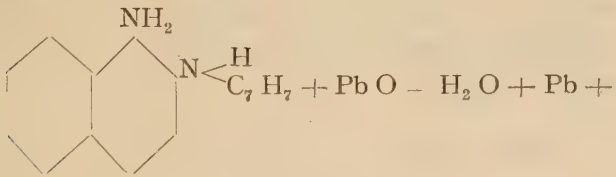
In vorliegendem Falle wirkte Formaldehyd derart auf das Diamin ein, dass ein Molecül des Aldehyds mit einem des Diamins in Reaktion trat, unter Bildung von Dihydroderivaten. Diese erwiesen sich als be-

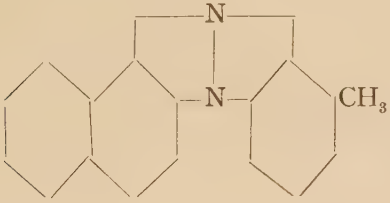
ständig, da es nicht gelang, sie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Komponenten zu spalten.

Gemäss dem Verfahren von Frank[1], welcher durch Oxidation von p-Phenyl-o-naphtylendiamin zu einem Azin von der Zusammensetzung:



gelangte, wurde versucht, auf gleichem Wege, nämlich durch Oxydation mit Bleioxyd, zu einem isomeren Naphtazin zu gelangen. Der Vorgang ist dabei folgender:





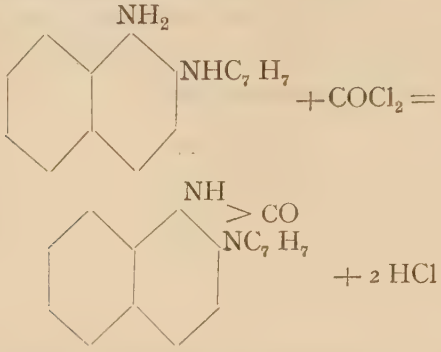
Es resultierte dabei ein schon bekannter Körper, welchen Witt[2] durch Erwärmen von p-Sulfo-benzolazo-p-Tolyl-β-naphtylamin mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt hat.

---

[1] Berichte 26, 188.

[2] Berichte 20, 578

Phosgen wirkt auf Diamin unter Ringbildung nach folgender Gleichung ein:



wobei sich die Salzsäure auf das Diamin wirft. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Base wurde eine Monoacetylverbindung erhalten, welche durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht gespalten wurde. Es scheint sich also analog dem von Frank[1] dargestellten Körper eine ringförmige Anhydrobase gebildet zu haben.

[1] Berichte 26, 190.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung von p-Tolyl-β-naphtylendiamin diente Tolyl-β-naphtylamin. Es wurde hierbei das Verfahren von Zinke und Lawson[1] angewandt.

20,0 Anilin wurden in bekannter Weise mit der berechneten Menge Natriumnitrit in Diazobenzolchlorid übergeführt, die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und langsam unter starkem Rühren zu einer noch etwa 40° C. warmen Lösung von 47,0 p-Tolyl-β-naphtylamin in etwa 800,0 Alkohol gegossen. Das Azoderivat scheidet sich sofort aus, es krystallisiert aus Eisessig in roten Nadeln.

$N = NC_6H_5$

NHC_7H_7 Benzolazo-β-naphtyl-tolylamin.

Der Farbstoff wurde in einer Lösung von Eisessig und Alkohol mit Zinnchlorür reduciert. 20,0 Farbstoff benötigen ungefähr 80,0 Zinnchlorür. Das Zinnchlorür wurde in kleinen Mengen der noch heissen Lösung zugefügt. Nach Beendigung der Reduktion nimmt

[1] Berichte 20, 1170.

die Lösung eine braune Farbe an und scheidet auf Zusatz von Salzsäure und Wasser das salzsaure Salz der Amidoverbindung krystallinisch ab. Bei der Reduktion spaltet sich der Farbstoff in Anilin und Tolyl-β-naphtylendiamin:

Zur Reinigung wurde das salzsaure Salz aus Eisessig umkrystallisiert: Gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 250°, wobei lebhafte Zersetzung stattfindet.

Berechnet für $C_{17} H_{16} N_2 HCl$:	Gefunden:
Cl 12, 79 %	12, 83 %.

Zur Darstellung der freien Base wurde das salzsaure Salz mit Natronlauge zerlegt und die abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Die nach Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Krystallmasse wurde aus Ligroin umkrystallisiert, man erhält auf diese Weise schneeweisse zu Büscheln vereinigte Nadeln, die beim Liegen an der Luft bald eine rötliche Farbe annehmen.

Die Base schmilzt bei 146—47°.

0,1953 gr Substanz lieferten 0,5918 CO_2, 0,1145 H_2O.

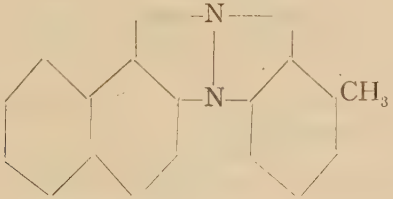
Berechnet für $C_{17} H_{16} N_2$:	Gefunden:
C 82,26 %	82,59 %
H 6,45 %	6,49 %.

Oxydation der Base mit Bleioxyd.

5 gr der Base wurden mit ungefähr 40 gr Bleioxyd in der Reibschale fein zerrieben und aus einer kleinen Retorte vorsichtig destilliert. Das Gemisch schmilzt allmälig, unter Freiwerden von Wasser. Es

treten gelbe Dämpfe auf, und schliesslich destilliert eine dunkelgelbe Masse über, die in der Vorlage erstarrt. Der Rückstand bildet eine feste schwarze Masse.

Das neue Produkt wurde aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert: Citronengelbe, breite Nadeln, welche scharf bei 169° schmelzen. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser in gelben Flocken aus. Derselbe Körper wurde auf anderem Wege von Witt[1] dargestellt. Es kommt ihm folgende Konstitution zu:



Benzyltolylnaphtylendiamin.

15,0 der Base wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten molecularen Menge Benzylchlorid versetzt. Das Gemenge wurde nun 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs bräunliche Farbe der Lösung schlug nach einiger Zeit in dunkelrot um. Schon in der Hitze schied sich das salzsaure Salz der neuen Verbindung in Blättchen aus. Zur Analyse wurde das Salz aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert. Die alkoholische Lösung zeigt eine bläuliche Fluorescenz. Das Salz krystallisiert in weissen Blättchen, die lebhaften Perlmutterglanz zeigen, und schmilzt bei 204°. Die Ausbeute an salz-

[1] Berichte 20, 578.

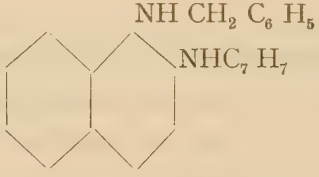
saurem Salz ist gut, da von 15,0 Ausgangsprodukt ungefähr 12,0 gr der neuen Verbindung erhalten wurden.

0,246 gr Substanz gaben 0,0955 Chlorsilber.

Berechnet für $C_{24}H_{22}N_2HCl$:	Gefunden:
9,61 %	9,35 %

Das salzsaure Salz wurde mit Natronlauge zerlegt und die abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und mit Tierkohle einige Stunden stehen lassen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine harzige Masse. Diese wurde zur Reinigung aus Ligroin, gelbliche Wärzchen, und dann aus Alkohol, derbe gelbliche Prismen, umkrystallisiert. Die Base schmilzt bei 157—58°. Sie ist löslich in den bekannten organischen Lösungsmitteln. Sämmtliche Lösungen zeigen blaue Fluorenscenz.

Es kommt ihr folgende Konstitution zu:



0,1528 gr Substanz ergaben 0,477 CO_2 und 0,0904 H_2O.

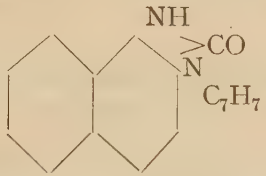
Berechnet für $C_{24}H_{22}N_2$:	Gefunden:
C = 85,20 %	C = 85,12 %
H = 6,52 %	H = 6,57 %.

Condensation mit Phosgen.

Die Base wurde in absolutem Äther gelöst. Die Lösung wurde in kleinen Portionen mit der berechneten Menge Phosgen in Toluol versetzt. Der neue Körper fiel sofort aus. Zur Entfernung des überschüs-

sigen Phosgen wurde das Ganze mit Wasser geschüttelt. Das Wasser wurde im Scheidetrichter entfernt und die Krystallmasse von dem Äther abfiltriert. Zur Reinigung wurde der Körper aus Benzol umkrystallisiert, weisse Blättchen, dann nochmals aus Alkohol in weissen Nadeln völlig rein erhalten. Er schmilzt bei 282°. Der Körper ist löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. Die Ausbeute ist gut.

Es kommt ihm folgende Konstitution zu:



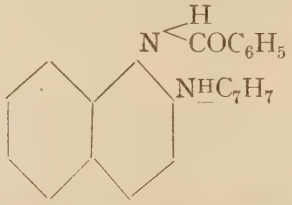
0,1575 gr Substanz ergaben 0,4561 CO_2, 0,0772 H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C = 78,83 %	C = 78,97 %
H = 5,10 %	H = 5,43 %.

Condensation mit Benzoylchlorid.

Um diese Condensation herzustellen, wurde das salzsaure Salz in Wasser suspendiert. Zu dem Gemenge wurde die berechnete Menge Benzoylchlorid gefügt und mit Natronlauge versetzt. Die Mischung wurde nun unter häufigem Umschütteln eine Stunde stehen lassen. Hierauf wurde filtriert und, um die Natronlauge zu entfernen, tüchtig mit Wasser ausgewaschen. Der Körper wurde hierauf, aus Alkohol umkrystallisiert, als gelblich-weisse Nädelchen erhalten. Er schmilzt bei 195° unter Zersetzung. Der Körper ist löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform und etwas schwerer

in Ligroin. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Dem Körper kommt folgende Konstitution zu:

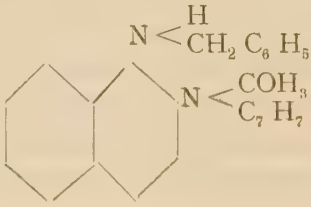


0,2808 gr Substanz ergaben 0,8439 CO_2, 0,1473 H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
C = 81,81 %	C = 81,95 %
H = 5,68 %	H = 5,82 %.

Essigsäureanhydrid und Benzyltolylnaphtylendiamin.

3 gr des salzsauren Salzes wurden mit gleicher Menge geschmolzenem Natriumacetat gemischt. Das Gemisch wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen und das Ganze 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abkühlen erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei. Derselbe wurde in Wasser gelöst. Zur Entfernung der Essigsäure wurde Sodalösung hinzugefügt, wobei das neue Produkt krystallinisch ausfiel. Zur Reinigung wurde der Körper aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und in fast farblosen Tafeln erhalten. Er schmilzt bei 162°. Er ist leicht löslich in den bekannten organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute ist gut. Dem Körper kommt folgende Konstitution zu.



0,148 gr Substanz ergaben 0,4448 CO_2, 0,087 H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2O$:	Gefunden:
C = 82,10 %	C = 81,95 %
H = 6,31 %	H = 6,53 %.

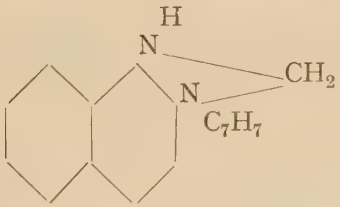
0,1383 gr Substanz ergaben bei 14° und 743 mm Barometerstand 9 cbcm N.

Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2O$:	Gefunden:
N = 7,37 %	N = 7,49 %.

Formaldehydin des Tolylnaphtylendiamin.[1]

Die Base wurde in der eben genügenden Menge siedendem Alkohol gelöst. Zu der siedenden Lösung wurde Formaldehyd in geringem Überschuss gegossen. Das neue Produkt fällt krystallinisch aus. Die Ausbeute ist gut.

Zur Reinigung wurde der Körper aus Benzol umkrystallisiert und in weissen Prismen vom Schmelzpunkte 195—200 erhalten. Der Körper ist löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform, Äther und schwer in Alkohol. Es kommt ihm folgende Konstitution zu:



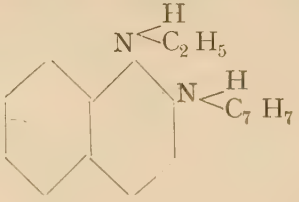
0,1601 gr Substanz ergaben 0,4869 CO_2, 0,0922 H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C = 83,07 %	C = 82,93 %
H = 6,15 %	H = 6,39 %.

[1] Berichte 25, 2711.

Aethyltolylnaphtylendiamin.[1]

25 gr Diamin wurden mit 18 gr Bromäthyl, mehr als der berechneten molekularen Menge und der eben genügenden Menge absoluten Alkohol unter Druck 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs bräunliche Lösung färbt sich nach einigem Kochen dunkelrot. Beim Erkalten schied sich das bromwasserstoffsaure Salz sofort in reichlicher Menge aus. Es wurden etwa 20 gr Salz erhalten. Die Mutterlauge wurde abgegossen, mit Bromäthyl versetzt und nochmals am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, wobei sich noch geringe Mengen Salz abschieden. Das bromwasserstoffsaure Salz wurde mit Natronlauge zerlegt und die Base mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt, filtriert und nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine gelbliche krystallinische Masse. Die Ausbeute betrug etwa 15 gr. Der Körper wurde schon von E. Kübel dargestellt, aber die Ausbeute war eine weit geringere. Dem Körper kommt folgende Konstitution zu:

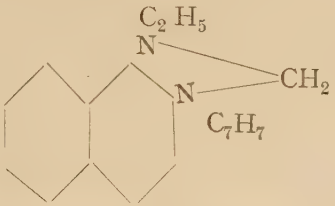


Aethyltolylnaphtylendiamin und Formaldehyd.

In die siedende alkoholische Lösung der Base wurde Formaldehyd in geringem Überschuss ein-

[1] Dissertation von E. Kübel.

getragen. Das neue Produkt fiel als farbloses Öl aus, das aber bald beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Aus gleichen Teilen Alkohol und Benzol umkrystallisiert, wurde der Körper in weissen Prismen erhalten, die bei 175—78° schmelzen. Aus der Mutterlauge schieden sich nach längerem Stehen noch Krystalle von besonderer Grösse aus. Der Körper konnte mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck auf 160° erhitzt nicht gespalten werden. Er ist löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin. Die Lösungen zeigen schwache blaue Fluorescenz. Folgendes ist seine Konstitution:



0,1635 gr Substanz ergaben 0,4978 CO_2, 0,1018 H_2O.

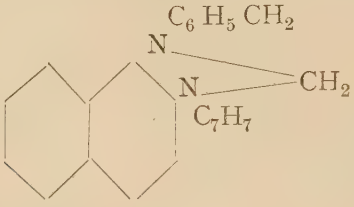
Berechnet für $C_{20} H_{20} N_2$:	Gefunden:
C = 83,33 %	C = 83,02 %
H = 6,94 %	H = 6,92 %.

Benzyltolynaphtylendiamin und Formaldehyd.

In die siedende alkoholische Lösung der Base wurde Formaldehyd in geringem Überschuss eingetragen. Das neue Produkt fiel als Öl, das alsbald erstarrte, aus. Zur Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisiert, dem bis zur eintretenden Trübung Wasser zugesetzt wurde. Der Körper wurde in weissen Prismen, vom Schmelzpunkt 120—25° erhalten. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform,

etwas schwerer in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol. Sämmtliche Lösungen zeigen bläuliche Fluorescenz.

Er hat folgende Konstitution:



0,1435 gr Substanz ergaben 0,451 CO_2, 0,0797 H_2O.

Berechnet für $C_{25} H_{22} N_2$:	Gefunden:
C = 85,71 %	C = 85,70 %
H = 1,28 %	H = 6,17 %.

Zum Schlusse meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für das lebhafte Interesse und die vielfache Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen. Nicht minder danke ich Herrn Privatdocenten Dr. M. Busch für seine liebenswürdigen Rathschläge bei meiner Arbeit.